

⑫ 公開特許公報(A)

平1-148955

⑤ Int. Cl.⁴G 01 N 27/26
27/46

識別記号

3 8 1

庁内整理番号

D-6923-2G
A-7363-2G

④ 公開 平成1年(1989)6月12日

審査請求 有 請求項の数 22 (全10頁)

⑬ 発明の名称 測定装置の較正方法とその方法を実施するためのシステム

⑭ 特 願 昭63-267986

⑮ 出 願 昭63(1988)10月24日

優先権主張 ⑯ 1987年10月23日 ⑰ オーストリア(AT) ⑱ A 2816/87

⑲ 発 明 者 ヘルベルト・クローナ オーストリア国 8052 グラーツ ヤコブ グシール・ガ
イス ツセ 8/21

⑲ 発 明 者 ヘルマン・マルゾーナ オーストリア国 8153 シュタインベルク ローゼツガー
ジードルング 2

⑲ 発 明 者 タグニ・ノルモフィデ オーストリア国 8054 グラーツ マウチヤ 78
イ

⑲ 出 願 人 アー・フアウ・エル・ スイス国 8201 シヤフハウゼン グラーベンシュトラ
アー・ゲー セ 11

⑲ 代 理 人 弁理士 北 村 修

明 細 書

1 発明の名称

測定装置の較正方法とその方法を実施する
ためのシステム

2 特許請求の範囲

1. 少なくとも水性媒体中のpH-とpCO₂-
値を測定する測定装置の較正方法において、2つの保管安定性を有する水性一次溶液:
AとBが較正の前に直接所定の割合でもって
混合され、この一次溶液AとBの化学反応の
後はじめて測定装置の該当する電極の較正の
ために所望のpH-とpCO₂-値が用意さ
れることを特徴とする較正方法。2. 前記一次溶液AがpH-緩衝剤システムの
所定の酸性成分量を、そして前記一次溶液B
が炭酸塩と重炭酸塩の所定の量を含んでいる
ことを特徴とする請求項1に記載の較正方法。3. 前記一次溶液BがpH-緩衝剤システムの基
礎成分を付加的に含んでいることを特徴とす
る請求項2に記載の較正方法。4. 前記一次溶液Bにおいて重炭酸塩対炭酸塩
の比により結果として生じるpCO₂-値が
調整され、この値は周囲空気の平均pCO₂-
値に一致することを特徴とする請求項2又3
に記載の較正方法。5. 測定物にイオン強度を合わせるために前記
一次溶液AまたはBあるいはその両方にpH-
不活性塩を混ぜることを特徴とする請求項1
~4のいずれかに記載の較正方法。6. 不活性塩としてNaClまたはKClある
いはその両方が用いられることを特徴とする
請求項5に記載の較正方法。7. pH-緩衝システムが磷酸塩緩衝剤または
水溶性有機アミノ緩衝剤のグループから選択
されることを特徴とする請求項5に記載の較
正方法。8. すくなくとも二点較正が行われ、一次溶液
AとBのすくなくとも2つの異なる混合比が
選ばれることを特徴とする請求項1~7のい
ずれかに記載の較正方法。

9. 混合比として、例えば1:2と2:1というように第1にx:yそして第2にy:xが選ばれることを特徴とする請求項8に記載の較正方法。
10. 一次溶液AまたはBに色素が混ぜられ、かつ一次溶液の混合比が吸収測定のような光学的方法を用いてコントロールされることを特徴とする請求項1~9のいずれかに記載の較正方法。
11. 一次溶液AとBの一つが較正のすぐ前に周囲空気の酸素と平衡化され、pH-較正とpCO₂-較正に加えてpO₂-較正が行われることを特徴とする請求項1~10のいずれかに記載の較正方法。
12. 一次溶液AまたはBの酸素との平衡化が一次溶液のそれぞれの貯蔵容器と該当測定電極との間のシリコンホース部で行われることを特徴とする請求項11に記載の較正方法。
13. 一次溶液AまたはBのひとつからpO₂-零点を較正するために酸素が陰極反応によって取り除かれることを特徴とする請求項1又12に記載の較正方法。
14. pO₂-零点を較正するために溶液C、好ましくはNa₂SO₃等の酸素消費剤を含む水溶液が採用されることを特徴とする請求項1又12に記載の較正方法。
15. pO₂-零点を較正するために用いられた溶液Cの酸素成分が、酸化から還元状態への移行の際色変化を示す酸化還元指示薬の添加によってコントロールされることを特徴とする請求項14に記載の較正方法。
16. 酸素消費剤としてNa₂SO₃を使用している場合pO₂-零点を較正するために用いられた溶液Cの酸素成分が、溶液CのpH-値が9から7に移る際色変化を示すpH-指示薬の添加によってコントロールされることを特徴とする請求項14に記載の較正方法。
17. pH-値とpCO₂-値とさらに必要に応じてpO₂-値を測定するための測定電極を備えた測定部と、洗浄媒体と較正媒体と標準

媒体とのための容器と、較正装置とを有する測定ないしは分析装置のための請求項1~16のいずれかに記載の較正方法を実施するためのシステムにおいて、

較正装置(5)が少なくとも2つの流体状の一次溶液AとBのための貯蔵容器(6,7)を備えており、かつ

測定部(1)に入る前に一次溶液を所定の比でもって混合する適量分配装置(11)が備えられていることを特徴とするシステム。

18. 適量分配装置(11)に接続して混合室(12)が設けられており、この混合室は必要に応じて混合装置(12')、好ましくは磁気攪拌機を備えていることを特徴とする請求項17に記載のシステム。
19. 適量分配装置(11)がポンプ、好ましくはホースポンプ(10)を介してつながっている異なる断面(d1、d2)を持つ2つのホース部(8,9)を備え、このホース部がそれぞれ一方を貯蔵容器(6,7)と他方を混合室(12)と接続

していることを特徴とする請求項18に記載のシステム。

20. ポンプ、好ましくはホースポンプ(10)を介してつながっている3つのホース部(8,9,14)が備えられ、第1ホース部(8)が貯蔵容器(6)と第2ホース部(9)が他の貯蔵容器(7)と接続され、かつ

第3ホース部(14)が切換手段(15)によって選択的に貯蔵容器(6,7)のいずれかに接続され、かつ

全てのホース部(8,9,14)が測定室(12)につながっていることを特徴とする請求項18に記載のシステム。

21. 3つのホース部(8,9,14)が混合比1:2と2:1を実現するために同じ断面をもっていることを特徴とする請求項20に記載のシステム。
22. 一次溶液AとBのいずれものための適量分配装置(11)が各1つのピストン式噴射器(18,19;18',19')を備えており、それぞれ貯

蔵容器(6,7)に接続されているピストン式噴射器(18,19;18',19')が異なるピストン径(K1, K2)または異なるストローク(H1, H2)を有することを特徴とする請求項17又18に記載のシステム。

3 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、少なくとも水性媒体中のpH-と pCO_2 -値を測定する測定装置の較正方法及びその方法を実施するためのシステムに関する。

[従来の技術]

少なくとも水性媒体中のpH-と pCO_2 -値の相互依存する関係からこの両値と一緒に測定したいという分析課題がよく与えられる。特にこのような関心は、物質変換生成物として CO_2 をそして比較的狭い範囲で一定保持される生体の状態量としてpH-値を評価する生物系において生じる。

そのような分析課題は例えば血液ガス分析であり、その場合完全血液におけるpHと pCO_2

の期待値に適合するように調整され、血液分析においては CO_2 では40または80 mmHg (5.33または10.67 kPa)で、 O_2 では0または140から160 mmHg (0または18.67から21.33 kPa)である。

これに補充してコントロール目的のために相応に気密な容器に正確なガスと平衡化された流体が引き込まれることができる。このシステムは較正目的を達成するものではなく、むしろ1回きりの使用のためのものであるが、これはポンベの解放の後そのガス分圧は比較的すぐに空気値に対して悪くなるからである。

従って、このよく知られた較正方法は、ガス接続の準備、精密なガス混合器の高い費用、平衡化される較正流体の保管において容器と装置の接続に対する高いガス密封性の要求などの欠点が付きまとう。

さらに別なシステムは大体的場合用いられているセンサによって分けられ、通常は電気化学的センサ、例えばpH-ガラス電極、そのガラ

と pO_2 の値が調べられる。次に新しい較正方法を血液分析を例として述べられるが、決してこの測定目的に限定されるわけではない。

血液分析における較正方法として現在種々の方法が用いられている。ガスセンサーは正確に調整されたガス混合体によってあるいは一定温度においてガス混合体と平衡化される流体によって較正されることができる。いずれにしても測定ないしは評価装置はガス供給が必要であり、これはオーストリア特許300423号に示すような精密混合機構として構成されて、例えば圧縮空気ポンベと CO_2 ポンベに接続されるか、あるいは適当に前もって混合された精密混合体を準備されたガスポンベから直接に取り出されるようになっている。

ガス混合機構を備えた装置は圧縮空気の代わりに室内空気を使っても作動させることができるが、 CO_2 供給源への接続は相変わらず必要である。

CO_2 と O_2 のための較正分圧は通常その試料

ス電極が膜で覆われ膜とガラス電極との間での電解溶液のpH変化が CO_2 によって引き起こされるいわゆるセバリングハウス CO_2 -電極のようなセンサが考慮される。電解損失や乾燥が生じた場合このセンサはその機能を失うために乾燥を防がなければならず、ガスによる検定の場合、このガスを水蒸気で飽和させるという付加的な要求がでてくる。

大変少量の試料を測定する場合、血液分析に限らず重要な要望であるが、ガス状媒体での較正において較正と測定のためにセンサと相互作用する分析量が異なって用意されてしまうとセンサの品質により同じ希望値(分析量)の際較正值と測定値の間で違いが生じるという別な問題も生じる。

[発明が解決すべき課題]

発明の課題は、上記の欠点を回避し、特に外部のガス供給システムなしでやりくりし、較正されるべき測定部つまり測定電極の乾燥を防ぎ測定装置や評価装置のためにも通しており、測

定のためにほんの少量の試料が供給される較正方法を提案することである。

〔課題を解決すべき手段〕

この課題は、本発明によれば、2つの保管安定性を有する水性一次溶液AとBが較正の前に直接所定の割合でもって混合され、この一次溶液AとBの化学反応の後のはじめて測定装置の該当する電極の較正のために所望のpH-と pCO_2 -値が準備されることによって解決される。

〔作用・効果〕

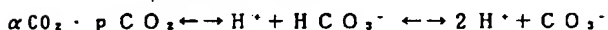
これによって、一次溶液AとBは、所望の較正值からかなり外れているとともに溶液の保管において安定であるpH-と pCO_2 -値を有することができる。較正のための必要な値は両一次溶液AとBの所定の混合の後のはじめて調整される。

両一次溶液は空気中での保管によって影響されないか、あるいは較正の品質にとって無視できる程度にしか影響されない。その際問題とな

な較正值が実現されるべきかにかかっている。それゆえ、あるケースでは、本発明に従い、前記一次溶液BにpH-緩衝システムの基礎成分を付加的に含ませることが考慮される。一次溶液Aはその際緩衝システムの酸性成分を含んでおり、溶液Bはあらかじめ選ばれた配分で重炭酸塩と炭酸塩とともに緩衝システムの基礎成分を含んでいる。

さらに本発明の別な形態において、前記一次溶液Bにおいて重炭酸塩対炭酸塩の比により結果として生じる pCO_2 -値が調整され、この値は周囲空気の平均 pCO_2 -値に一致することが提案される。空気- CO_2 の影響に対する特に良好な安定性は、重炭酸塩と炭酸塩との間の比-結果的にはpH-値-が CO_2 、

(H_2CO_3)、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 間の化学的均衡に基づいて溶液が空気の CO_2 -値に相当する CO_2 -値を有するように選択されることによって得ることができる：



る要素は一次溶液の CO_2 -成分であり、その変動は CO_2 -較正值だけでなくpH-較正值をも変化させる。

流体状の較正媒体が用いられるので、外部のガス供給システムとガス混合器は省かれ、付加的に測定電極の光学的な保護対策が施される。一次溶液は従来の樹脂ポンペ、例えばPVCやポリエチレン容器に保管され、その際±5℃の温度変動が許容される。

〔別な特徴と作用・効果〕

本発明の別な形態によれば、前記一次溶液AがpH-緩衝剤システムの所定の量の酸性成分を、そして前記一次溶液Bが所定の量の炭酸塩と重炭酸塩を含んでいる。一次溶液Aの安定性は、そのため、空気からの CO_2 の解け込みをほんの少ししか許さないその酸性性質により与えられ、一次溶液Bの安定性はその HCO_3^- - CO_3^{2-} 緩衝システムによる。

一次溶液Bがさらに基本的な要素を添加してかまたはしないで作り出されるかどうかはどん

種 CO_2 と HCO_3^- と CO_3^{2-} がこの均衡に従いpH-値の移行により順に変換される。他方では、非揮発性の基礎成分 HCO_3^- と CO_3^{2-} の所定の投入により水性システムにpH-値を与えることができ、そこではわずかの量だけの揮発性の成分(CO_2)が存在する。

緩衝システム HCO_3^-/CO_3^{2-} がいまや有効となり、高いpH-領域において正確に予定されたpH-値の調整が可能となる。このpH-値は、揮発性の成分 CO_2 を与えることによって溶液の CO_2 -分圧が周囲空気の CO_2 -分圧に相当するように選ばれる。

期待されるべき周囲空気の pCO_2 -変動と±5℃の温度変動が一次溶液Bの CO_2 成分にどの程度影響するかは、次のように見積られる：

a) 周囲空気の pCO_2 -変動

仮定：

空気- CO_2 -分圧： $0.3 < pCO_2 < 0.6 \text{ mmHg}$

ポンペ： 500 ml PVC 容器

$500 \text{ ml ポリエチレン容器 (PE)}$

保管期間 : 1 年

結果 (最悪の場合) :

1 年間限界値として与えられた分圧 (0.3 または 0.6 mmHg) が周囲にさらされるなら、溶液 B での全成分の 0.01% の CO_2 (PVC のために) や 0.02% の CO_2 (PE のために) が取り入れられるか、分け与えられる。

b) 与えられた保管温度 25℃ に対して $\pm 5^\circ\text{C}$ の温度変動において 1 年間の保管中に CO_2 分量が最悪の場合 (最大温度) 次のように変化する :

PVC-容器 : 0.006%

PE-容器 : 0.011%

この最悪のケースでの溶液 B 中の全 CO_2 分量の変化は測定技術的には無視することができ、比較すればこれは同じ条件での 40~80 mmHg の pCO_2 値を有するガス平衡化された校正溶液の全 CO_2 変化より 400~1200 倍少ない。

水溶性有機アミノ緩衝剤のグループから選択される。アミノ緩衝剤としては、モブス、ヘベス、トリス、トリエタノールアミンなどが適している。

一次溶液 A と B が保管安定性であることがすでに示されている。溶液 A の保管安定性のためにはその pH 値の状態、例えば $\text{pH} < 5.5$ が肝心である。溶液 B の保管安定性のためにはその pH 値が調整可能な緩衝システム $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ が肝心であり、これによってこの溶液は所定の CO_2 分圧を有する。溶液 A と B の混合によりシステム $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ の緩衝容量が失われてしまい、これとは逆に付加的に存在する緩衝成分の緩衝システムは有効となる。混合体でのこの緩衝システムは所望の校正 pH 値のために働き、重炭酸塩/炭酸塩均衡の移行により校正 pH 値において前もって選ばれた相応な校正 CO_2 分圧が生じる。

本発明の 1 つの形態では、すくなくとも二点校正が行われ、一次溶液 A と B のすくなくとも

さらに本発明によれば、測定物にイオン強度を合わせるために前記一次溶液 A または B あるいはその両方に pH-不活性塩を混ぜ、その不活性塩として NaCl または KCl あるいはその両方が用いられることも考えられている。1 つのまたは複数の不活性塩、例えば NaCl、KCl を添加することによって両一次溶液のイオン強度を任意に前もって選ばれた水準に調整されることが可能である。測定媒体の性質と測定物の性質が適合すればこのやり方は効果を持つ。この種の適合によって、例えば、pH-測定装置の標準電極での拡散ポテンシャルの相違を最小にすることができ、これを無視すると校正や測定のエラーが生じることになる。

一次溶液 A に酸性成分を一次溶液 B に基本成分を与える適切な緩衝物質は、所望の校正 pH 値において校正のために十分な緩衝容量を備えている全ての緩衝システムである。とくに pH 値 7 での血液分析のために本発明により、pH-緩衝システムが磷酸塩緩衝剤または

2 つの異なる混合比が選ばれる。溶液 A と B の構成成分の濃度は、所望の校正量が例えば血液分析のためには 2 つの異なる混合比によって実現されるように選択され、その際両一次溶液は同じにされている。血液分析における通常の校正値は、pH は 7.383 と 6.841 であり、 pCO_2 は 40 と 80 mmHg である。

特別な簡単化は、混合比として、例えば 1:2 と 2:1 というように第 1 に $x:y$ そして第 2 に $y:x$ を選ぶことによって達成される。従って、校正測定対はこれまで普通であった校正値の領域において一次溶液の混合比を交換することによって簡単に実現される。校正方法から何も要求されないにもかかわらず、複雑な混合比を選択することで通常の校正値が任意に正確に達成される。

混合比 A:B = 1:2 の場合でのその化学過程が下記に示される :

一次溶液 A と B における関係する成分 (定置) の濃度

溶液 A : [HP] = 緩衝酸に与えられた濃度
(例えば mol/l)

溶液 B : [P⁻] = 緩衝ベースに与えられた濃度

[HCO₃⁻] = 重炭酸塩に与えられた濃度

[CO₃²⁻] = 炭酸塩に与えられた濃度

化学的均衡の調整の前の混合比 A : B = 1 : 2

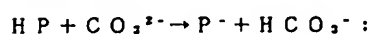
における混合体の濃度は、1/3 [HP]、

2/3 [P⁻]、2/3 [HCO₃⁻]、

2/3 [CO₃²⁻] である。

化学的均衡の調整

第1ステップ:



存在している炭酸塩は緩衝酸の一部と交換される。

第1ステップによって得られる濃度は:

$$[HP] = 1/3 [HP] - 2/3 [CO_3^{2-}]$$

$$[P^-] = 2/3 [P^-] + 2/3 [CO_3^{2-}]$$

$$[HCO_3^-] = 2/3 [HCO_3^-] + 2/3 [CO_3^{2-}]$$

$$[CO_3^{2-}] = 0 \text{ (無視できる程度に小さい)}$$

る混合体の pH 値と pCO₂ 値が得られる。

pK_{HP}: [HP] の拡散定数の負の常用対数

pK₃: 炭酸の見かけ上の拡散定数の負の常用対数

α_{CO2}: CO₂ の溶解係数

次の表は溶液の構成成分の与えられた濃度と混合比 1 : 2 での溶液 A と B との混合の後の均衡濃度との比較をしている。

一次溶液中の濃度		1 : 2 混合体の濃度
緩衝酸 (HP)	溶液 A 中の [HP]	1/3 [HP] - 2/3 [CO ₃ ²⁻] - X
緩衝ベース (P ⁻)	溶液 B 中の [P ⁻]	2/3 [P ⁻] + 2/3 [CO ₃ ²⁻] + X
重炭酸塩	溶液 B 中の [HCO ₃ ⁻]	2/3 [HCO ₃ ⁻] + 2/3 [CO ₃ ²⁻] - X
炭酸塩	溶液 B 中の [CO ₃ ²⁻]	pH=7 で近似的に 0
H ₂ CO ₃	pCO ₂	X = α _{CO2} · pCO ₂
α _{CO2} · pCO ₂		

例えば一次溶液 A 中の緩衝酸の濃度が 5 l

mmol/l で炭酸塩濃度 [CO₃²⁻] が 9 mmol/l の

場合、化学的均衡の調整前において混合比

A : B = 1 : 2 において次の濃度となる:

$$1/3 [HP] = 17 \text{ mmol/l}, 2/3 [CO_3^{2-}] = 6 \text{ mmol/l}$$

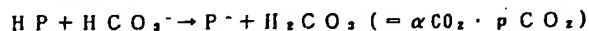
第1ステップで得られる濃度 HP =

$$1/3 [HP] - 2/3 [CO_3^{2-}] \text{ は、} CO_3^{2-}$$

濃度が無視できる程度に小さいと仮定するなら、

$$11 \text{ mmol/l となる。}$$

第2ステップ



緩衝酸の別な部分が重炭酸塩と交換される。こ

の反応は成分の1つが完全に消費されることな

しに均衡するまで続き、これは緩衝システム H

P / P⁻ と H₂CO₃ / HCO₃⁻ のための緩衝式

から数学的に定量化される:

$$pH = pK_{HP} + \log \left(\frac{[P^-] + X}{[HP] - X} \right)$$

$$X = \alpha_{CO2} \cdot pCO_2$$

$$pH = pK_3 + \log \left(\frac{[HCO_3^-] - X}{X} \right)$$

2つの未知数をもつ2つの式から均衡におけ

[P⁻] は、緩衝ベースは混合過程の際対応する緩衝酸から所定の量で均衡調整によって作り出されるので、強制的には設定されてはいけない。溶液 B は、HCO₃⁻ と CO₃²⁻ (水中) からのみでも構成することができる。

本発明の好適な形態として、一次溶液のひとつに色素が混ぜられ、かつ一次溶液の混合比が吸収測定のような光学的方法を用いてコントロールされることができる。全ての考えられる混合方法のためのコントロール法として両溶液の1つを色素と混ぜることが考えられる。混合比に応じての濃度の減少は貫流キューベット内で算定されることができる (ランバート・ベアの法則)。その際色づけされた混合対と混合されていない溶液を測定することで内部較正が可能なのは特に利点を与える。

例

成分		mmol/l	混合比		生じた較正值	
溶液 A	溶液 B		A : B	pH	pCO	
KHPO ₄	51.5	Na ₂ HPO ₄	50.05	1:2	7.383	40.0
NaCℓ	20.0	KHCO ₃	27.65	2:1	6.709	82.1
		Na ₂ CO ₃	8.40	3:2	6.832	77.8
KHPO ₄	23.8	KHCO ₃	25.3	1:2	7.383	36.8
NaCℓ	125.0	Na ₂ CO ₃	7.7	2:1	6.540	97.3
		NaCℓ	110.0	1:1	6.865	81.0
HOPS		NaMoPS	35.5	1:2	7.382	39.0
(自由酸)		KHCO ₃	26.8	2:1	6.696	80.6
		Na ₂ CO ₃	8.1	3:2	6.822	76.3
NaCℓ	100.0	NaCℓ	100.0			

一次溶液の1つに他の化学的または物理的マーカー、例えば蛍光吸収性のまたは放射性マーカー物質を混ぜることも可能である。

次の表からは本発明による較正方法において理想的な混合比から外れた場合理想的な較正希望値からのずれが大変小さいことが理解される。

A : B (理想)	pH (理想)	pCO ₂ (理想)	測定誤差	pH	pCO
1:2	7.382	38.26	0	0	0
			0.5%	< ±0.009	< 0.12mmHg
			1.0%	< ±0.007	< 0.41mmHg
			2.0%	< 0.013	< 0.83mmHg
2:1	6.697	79.63	0	0	0
			0.5%	< 0.003	< 0.06mmHg
			1.0%	< 0.005	< 0.10mmHg
			2.0%	< 0.010	< 0.20mmHg

まず生化学の分野での多くの分析において測定されるべき媒体の酸素分圧 pO_2 も関心があるものである。従って、本発明によれば、一次溶液AとBの一つが較正の直前に周囲空気の酸素と平衡化され、酸素のためにも外部のガス接続が省かれ、そしてpH-較正と pCO_2 -較正に加えて pO_2 -較正が行われることも考慮されている。

その際、本発明によれば、一次溶液AまたはBの酸素との平衡化が一次溶液のそれぞれの貯蔵容器と該当測定電極との間のシリコンホース部で行われることができる。 CO_2 /pH-較正システムの一次溶液AとBの周囲空気との平衡化はその際熱平衡化はなしで平衡化過程の温度コントロールをもって行われ、ガス交換なしで T_H (測定または較正温度) に加熱される。

$$(CO_2) = \alpha_{O_2} \cdot T_1 \cdot (pO_2)^{2.294}$$

$$(pO_2) T_H = (CO_2) T_1 / \alpha_{O_2} \cdot T_1$$

$$(pO_2)^{2.294} = (p - p_{H_2O} \cdot T_1) \cdot 0.209$$

CO_2 : 溶解した酸素の濃度

pO_2 : 酸素分圧

p : 空気圧

α_{O_2} : 酸素の溶解度係数

$$\alpha_{O_2} = f(T)$$

T_1 : 平衡化温度

p_{H_2O} : 水分圧

例えば37℃の測定温度で直接平衡化を行いその溶液をそれに応じて熱固定(thermostatisi-

eren) することも可能である。

つぎに例えば一次溶液Aが<37℃の温度において周囲温度と平衡化される。酸素溶解度の温度依存性に応じて、その際、37℃での較正過程のために O_2 -空気分圧より小さな酸素分圧が実現される。例えば、155mmHgの周囲空気の pO_2 値と43.5℃の平衡化の際、37℃にガス交換なしで冷却された後37℃において140.4mmHgの pO_2 値が達成される。

酸素較正はもちろん測定装置に入っている他の流体を使っても、例えば酸素との洗浄液の平衡化により、行うことができる。平衡化の場所として、例えば、内側に設けられた絶縁加熱線と好ましくは制御のために備えられる複数の温度センサを備えた加熱されるシリコンホースが適している。

それぞれの温度における O_2 -平衡化のための周囲空気流は水蒸気で飽和させられることができ、このため溶液の濃度変動が避けられる。

溶液Aの酸性質のためpH/p CO_2 -較正シ

システムへの検出可能な作用が期待できないので、一次溶液Aは装置容器に内で直接周囲空気と平衡化されることも可能である。

特別な較正方法において pO_2 -零点を較正に取り入れることが必要な場合、本発明によれば、一次溶液AまたはBのひとつから酸素が陰極反応によって取り除かれる。簡単な方法で電気化学的な酸素除去のための方法を用いるために、大きな面を持つ陰極として構成された貫流小室が搬送路または測定室の前のバイパスに設けられる。陰極は、例えばホース部または陽極のパイプ部に沿って光沢のある白金線として構成されることができる。この種のシステムはポラログラフ酸素電極のように機能する。電圧が与えられると酸素の陰極交換が行われ、生じた電流が陰極における O_2 -変換のために量である。従って、変換の完逐を制御することあるいは完全に酸素を消費するまで反応をすすめさせず、電流値をまだ残っている酸素成分のための量として取り込むことが可能である。このシス

達成される。その際、酸化状態と還元状態において異なった色を有する酸化還元指示物質が考慮される。 O_2 -消費物質が存在する限り、指示薬は減少した形を提示し、 O_2 が存在するとすぐに指示薬の色変化を引き起こす。例えばこのためには指示薬としてピログロールがあり、これは O_2 との変換の後茶色に変色する、つまり有機酸化還元色素である。

つぎに本発明による O_2 -成分の監視を行う別なやり方は、酸素消費剤として Na_2SO_3 を使用している場合 pO_2 -零点を較正するために用いられた溶液Cの酸素成分が、溶液Cの pH -値が9から7に移る際色変化を示す pH -指示薬の添加によってコントロールされることによって可能となるものである。 SO_3 -消費を用いての酸素自由度を監視することのコントロールは $pH=7$ と $pH=9$ との間に変換点をもつ pH 指示薬を添加することにより可能である。これは亜硫酸塩から硫酸塩への酸化は $pH \sim 9$ の溶液が $pH \sim 7$ に pH -値を移行させる

システムの内部較正值は、例えば空気平衡化の反応の開始のための電流とすることができる。多点較正はこの方法でも可能であるが、測定システムへの嫌気性の搬送が必要である。

本発明によれば、 pO_2 -零点を較正するために溶液C、例えば Na_2SO_3 等の酸素消費剤を含む水溶液が利用されることも可能である。さらに別なそのような物質は例えば水溶液中の過剰なナトリウム亜二チオン酸塩とピログロールであり、これにより分子酸素が減少させられる。上記反応は基本環境においてすすんでいくので、溶液Cを好ましくは不活性のテンサイドで置き換え、これを同時に洗浄溶液として用いると都合がよい。酸素との反応において安定な反応生成物が生じるので、 Na_2SO_3 は効果的である。

酸素の自由を確実にするコントロールは、本発明によれば、 pO_2 -零点を較正するために用いられた溶液Cの酸素成分が、酸化から還元状態への移行の際色変化を示す酸化還元指示薬の添加によってコントロールされることにより

ことと関係するからである。そのような指示薬は文献から知られており、例えばクレゾール-赤やニュートラル-赤である。

pH -値と pCO_2 -値とさらに必要に応じて pO_2 -値を測定するための測定電極を備えた測定部と、洗浄媒体と較正媒体と標準媒体のための容器と、較正装置とを有する測定ないしは分析装置のための本発明による方法を実施するための本発明によるシステムは、較正装置が少なくとも2つの流体状の一次溶液AとBのための貯蔵容器を備え、かつ測定部に入る前に一次溶液を所定の比でもって混合する適量分配装置が備えられることによって実現される。

もし適量分配装置に接続して混合室が設けられ、この混合室が必要に応じて混合装置、好ましくは磁気攪拌機を備えているなら、本発明にとって利点をもたらす。

本発明による特に簡単なシステムは、適量分配装置がポンプ、好ましくはホースポンプを介してつながっている異なる断面を持つ2つのホ

ース部を備え、このホース部がそれぞれ一方を貯蔵容器と他方を混合室と接続していることによって得られる。

2つの混合溶液が両一次溶液AとBの混合比を交換することによって作られる2点-校正のためには、本発明により、ポンプ、好ましくはホースポンプを介してつながっている3つのホース部が備えられ、第1ホース部が貯蔵容器と第2ホース部が他の貯蔵容器と接続され、かつ第3ホース部が切換手段によって選択的に貯蔵容器のいずれかに接続され、かつ全てのホース部が測定室につながっていることにより効果的となる。その際、混合比1:2と2:1を実現するために3つのホース部が同じ断面を有するなら、特に利点を得られる。

最後に本発明のさらに別な形態において、一次溶液AとBのいずれものための適量分配装置が各1つのピストン式噴射器を備えており、それぞれ貯蔵容器に接続されているピストン式噴射器が異なるピストン径または異なるストロー

クを有することが可能である。この場合でも測定部の前に混合室が設けることができる。

本発明は、次に部分的に図示された実施例を参照して詳しく説明される。

[実施例]

第1図には、測定部1とその中に配設されている例えばpH-、CO₂-、O₂-測定のための測定電極2、3、4を備えた測定あるいは分析装置が示されている。校正手段5を用いて測定装置1を校正する間一次溶液AとBが保管容器6と7からホース部8と9を介して混合室12へ適量配送手段11としてのホースポンプ10によって送り込まれ、必要の場合そこに配設されている混合手段12'を用いて混合される。この混合体は続いてホース部13を介して測定部1の個々の測定電極2、3、4に達する。断面d₁とd₂によって必要な混合比が与えられる。

第2図で示されたシステムでは、ホース部8と9とともに第3のホース部14が備えられて

おり、これは切換手段15によってホース部16と17を介して貯蔵容器6と7に選択的に接続される。全ての3つのホース部8と9と14の断面を同じにした場合切換手段15を切り換えることによってその混合比を1:2から2:1に変えることができる。

第3図は2つのピストン噴射器18と19を使って混合比を大変正確に設定することができるさらに別な実施形態を示している。このピストン噴射器はそれぞれ吸引と吐出行程の間で切り換えられる弁20が取り付けられている。両ピストン噴射器18と19を異なった断面K₁とK₂にすることによって混合比が定められる。

第4図に示されているように、ピストン18'と19'の断面を同じにし、その行程長さH₁とH₂を違ったものにもすることもできる。第3図の実施例において共通の駆動を用いている両ピストン21と22は第4図では互いに独立して、例えばここでは図示されていないステップモータによって駆動される。

4 図面の簡単な説明

図面は本発明に係わる測定装置の校正を行うシステムの実施例を示しており、第1図はシステム全体を表している概略説明図、第2図から第4図はそれぞれ部分的な別実施例を示している部分概略説明図である。

- (1) …… 測定部、(2)、(3)、(4) …… 測定電極、
- (5) …… 校正装置、(6)、(7) …… 保管容器、
- (11) …… 適量分配装置。

代理人 弁理士 北 村 修



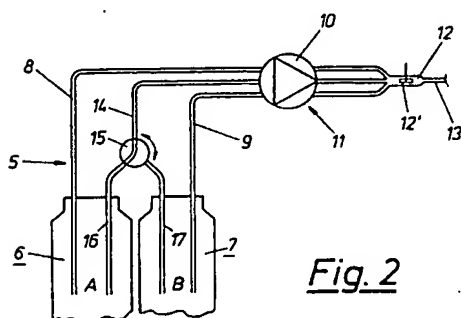
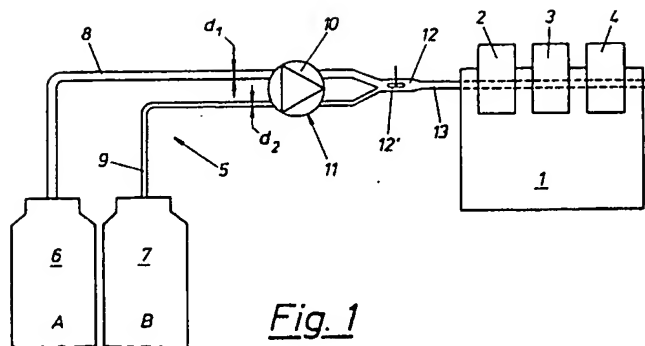


Fig. 3

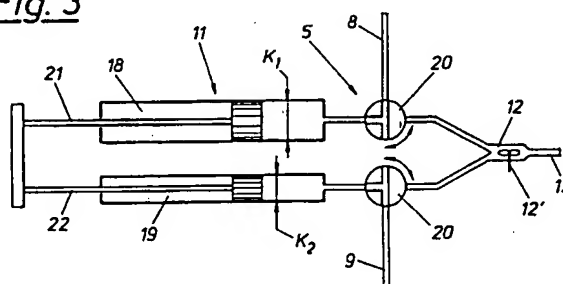


Fig. 4

